

補助事業番号 2018M-112

補助事業名 平成30年度 マイクロパイプ内面への高硬度・耐腐食性DLC膜の高速成膜  
補助事業

補助事業者名 東京大学大学院工学系研究科 機械工学専攻 崔 竣豪

## 1 研究の概要

直径が約百 $\mu\text{m}$ ～数mmのマイクロパイプ内面への高硬度・耐腐食性ダイヤモンドライクカーボン膜(Diamond-Like Carbon膜、DLC膜)の成膜は、原子力、半導体、化学プラントをはじめ、自動車エンジンの燃料噴射用、3Dプリンター用、大型インクゼットプリンター用ノズル、ディペンダー、医療機器など、様々な分野において重要な課題である。パイプ内面に効率よくDLCを成膜する手法として、ホローカソード放電が一般的に用いられる。ホローカソード放電は、カソード表面から放出された電子がカソード間で往復運動をすることにより電離効率を飛躍的に高めた放電のことであり、通常のグロー放電より100倍のプラズマ密度が得られる。DLC成膜メーカーの最新技術によると、ホローカソード放電によるパイプ内面へのDLC成膜は内径3mm、深さ2.5mmが限界とされている。すなわち、マイクロパイプ内面の場合、通常のプラズマCVD法によるホローカソード放電を用いたDLC成膜は困難である。そこで、本研究では、内径がサブmmのマイクロ部材(パイプ、スリッド、トレンチ)の内面に、①高硬度・耐腐食性DLC保護膜を、②高速成膜することに挑戦する。そのため、本研究では、高エネルギーかつ高フラックスの炭素イオンをマイクロパイプ内面に引き込むことによる新しいDLC成膜手法を開発する。本手法では、二つの金属平板を数cm離し、その間で生成したホローカソード放電プラズマから数keVの高エネルギー炭素イオンをマイクロパイプの内面に引き込むことでDLCの高速成膜を行う。ホローカソード放電プラズマを用いることで、プラズマ密度を通常のグロー放電に比べて二桁以上大きくすることができ、その結果マイクロパイプ内面に引き込まれる炭素イオンのフラックスが劇的に増し、高速成膜が可能になる。さらに、パイプ内面上のイオン衝突が増し、イオンアシスト及び表面温度上昇の効果から、DLC膜の緻密化が行われるため高強度DLCの成膜が可能である。

## 2 研究の目的と背景

パイプ形状の鋼材は、原子力、半導体、化学プラントをはじめ、自動車エンジンの燃料噴射用、3Dプリンター用、大型インクゼットプリンター用ノズル、ディペンダー、医療機器などの様々な分野において、液体・気体の輸送に使用されている。その液体・固体は、腐食性、猛毒性、高圧の場合が多く、パイプ内面に耐腐食性・高強度の固体保護膜が必要となる。その保護膜として、機械強度が高く、かつ化学的安定性に優れるDiamond-Like Carbon膜(DLC膜)が有効である。一方、直径がサブmmのマイクロパイプの場合、プラズマ物理的な限界により、パイプ内面でのプラズマの生成・維持が困難であることが大きい問題である。そこで、本研究の目的は、マイクロスケールの内径(約百 $\mu\text{m}$ )を有するパイプ(スリッド、トレンチ、ホール)鋼材の内面に高硬度・耐腐食性・耐エロジョン性のDLC膜を高速で成膜するとともに、DLC膜の成膜メカニズム、膜の内部構造、機械的特性、耐腐食特性を、実験およびプラズマ計算の両手法を用いて明らかにすることである。さらに、

研究成果は、自動車や船舶用エンジンの燃料噴射ノズルの腐食、エロジョンの防止、マイクロ金型の離型性向上、半導体製造プロセスにおける小径パイプの腐食防止のために応用する。

### 3 研究内容 (<https://sites.google.com/site/jhchoiut/jka>)

(1) ホローカソード放電アシストによるマイクロパイプ内面へのDLC成膜: バイポーラPBII&D法において、直径20mmパイプ内部でのホローカソード放電(HCD)プラズマ生成の最適化を行い、マイクロパイプ内面上にDLCを成膜しその成膜率を調べたところ、通常のグロー放電による成膜に比べて成膜率が~7倍も改善された。HCDによる高密度プラズマの形成はマイクロパイプ内面の成膜において有用であることがわかった。一方、DLC膜の硬さを調べた結果、グロー放電を用いた場合に比べて、わずかながら減少していることがわかった。これは、高い成膜率による $sp^2$ 主体の膜成長がなされたことが考えられ、高エネルギー炭素イオンの入射などによる膜質の改善が必要であることがわかった。

(2) メタンイオンアシストによるDLC膜の高硬度化: マイクロパイプの側面に入射する炭素イオンエネルギーの向上のため、原料ガスであるトルエンガスにメタンガスを混合して成膜を行った。実験では、膜の評価が容易である幅100 $\mu$ mのマイクロスリット形状を用いた。メタンガスを混合することで内面の深さ位置に関わらず成膜率が段階的に低下し、メタン比率0%膜と90%膜を比較すると開口端近接においては2:1、底部においては5:1にまで減少した。これは原料ガス中に含まれる炭素原子数の減少したためであり、平板成膜においても一般的に見られる現象である。また、メタン混合時のDLC膜の機械的性質を調べたところ、メタンを混合したことで機械的性質は向上する傾向を示し、混合比率90%での硬さは1.0 GPa程度と未混合時と比べて約3倍増加することがわかった。ラマン分光分析により膜の分子構造を調べたところ、トルエンのみで成膜した場合はDLC膜のピークがDピークとGピークの二つに分離しているが、メタンを混合する事で二つの鋭いピークは見られなくなった。そして混合比率が増加すると再び1600  $cm^{-1}$ 付近にピークが現れるようになるが、メタン未添加膜で見られたピークとは異なるブロードな点が特徴となっており、メタン混合による膜のアモルファス化を示唆している。ラマンスペクトルより算出した各DLC膜のGピーク位置およびGピーク半値幅の分布を調べたところ、メタンを混合して成膜を行うことで、マイクロスリッド側面膜のGピーク位置は段階的に低波長側へシフトし、かつGピーク半値幅は60~80から110~140と増加していた。これらの傾向は硬さ試験での結果と一致しており、炭素原子一個当たりにかかるエネルギーが増加したことで膜のグラファイト化が抑制され、膜のアモルファス化・硬質化を引き起こしたことがわかった。

(3) 水素イオンアシストによるDLC膜の高硬度化: 原料ガスのトルエンに水素ガス混合時のDLC膜の機械的性質を調べたところ、メタン混合時と同様の傾向が見られ、側面膜の機械的性質は添加比率に対してほぼ直線的に増加し、添加比率300%膜での硬さは4.0 GPaに

達し、DLC膜が高硬度化されることがわかった。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

自動車や船舶用エンジンの低摩擦化および燃料噴射ノズルの腐食やエロジョンの防止、マイクロ金型の離型性や高耐久性、毒ガスを用いる半導体製造プロセスにおける小径パイプ内面の腐食防止のために、直径約百 $\mu\text{m}$ ～数mmのパイプの内面に、低摩擦性、耐腐食性、耐エロジョン性を有する高硬度固体保護膜による表面改質が求められている。そのための固体潤滑・保護膜として耐摩耗性、耐腐食性、離型性に優れる非晶質硬質炭素膜（Diamond-Like Carbon膜、DLC膜）が有効であるが、現状はマイクロ部材の内面へのDLC成膜はパイプの内径3mm、深さ2.5mmが限界とされていた。本研究では、プラズマ利用イオン注入法およびHCDアシスト手法を用いることで、マイクロ空間に高エネルギーかつ高フラックスの炭素イオンを引き込むことが可能になり、マイクロスケールのパイプ、トレランチ、スリッド形状の内・側面にDLC膜の高速成膜に成功した。さらに、DLC膜の高硬度化を目指し、メタン、水素イオンをアシストしながらDLC膜を成膜するプロセスを開発し、DLC膜の更なる高硬度化に成功した。本研究のマイクロ部材へのDLC成膜技術の確立により、自動車、船舶、半導体、金型などの産業界への応用が近い将来に大いに期待できる。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究室は、薄膜工学、表面工学の観点から機械要素の耐久性を改善するための表面改質、表面処理を行っている。特に、炭素系薄膜を用いた機械要素表面の低摩擦化、長寿命化を目指している。DLC膜はトライボロジー特性に優れ、マイクロ・ナノ機械の固体潤滑膜として期待される。マイクロ・ナノ機械は三次元形状を有しており、産業界にDLC膜を応用するためには高硬度DLC膜を三次元的に成膜する手法の確立が必要になる。本研究では、マイクロパイプやスリッド部材の内面にも高硬度DLC膜が三次元的に成膜できることを示した。本研究をベースに、過酷な環境下で使用されている自動車、船舶用のマイクロ部材へのDLC膜の応用を目指し、引き続き研究を行っていきたいと考えている。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

##### 【論文】

- 1) Yuki Hirata, Kanju Kitamura, Takumi Ishikawa, and Junho Choi , Effect of precursor gas on the structure and mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited on a trench sidewall, Journal of Applied Physics 125 (2019) 065306
- 2) S. Nakao, J. Choi, T. Sonoda, S. Kotake, Y. Yamada, "Characterization of diamond-like carbon films prepared using various source gases by plasma-based ion implantation and deposition" Surface and Coatings Technology 335 (2018) 136-142

#### 7 補助事業に係る成果物

- (1)補助事業により作成したもの (<https://sites.google.com/site/jhchoiut/jka>)

### Deposition of DLC Coatings on Inner Surfaces of Stainless Steel Pipes and Their Mechanical Properties

E. Kitirata, J. Wang, T. Kato and J. Choi\*  
 Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, Japan  
 \*Corresponding author: choi@mech.t.u-tokyo.ac.jp

**Hollow Cathode Discharge (HCD)** is a special type of plasma discharge, which occurs when bringing two cathodes to close distance. In this study, **Diamond-like Carbon (DLC)** films were prepared by bipolar PBIID technique to inner surface of stainless steel pipes, and the deposition rate, microstructure and mechanical properties of DLC films were evaluated by Scanning Electron Microscope, Raman spectroscopy and ball-on-disk type friction tester.

**Introduction**

- **Inner Surfaces of Steel Pipes**  
 Demands for high hardness, anti-erosion, anti-corrosion and low friction properties in fields of automobiles, semiconductor industry, nozzles and so on.
- **Hollow Cathode Discharge (HCD)**  
 • Special type of plasma discharge  
 • HCD occurs when bringing two cathodes to close distance such as the wall of hollow pipes, which makes the negative glow region confined between cathodes.  
 • Electrons are confined and oscillate inside two cathodes.  
 • Plasma density of HCD is much higher than glow discharge.

**DLC coating on inner surface of pipe using Hollow Cathode Discharge**

Parameter	Value
Pressure inside pipe	2.2 × 10 <sup>-4</sup> Pa
Negative pulse voltage	1.2 ~ 2.0 kV
Deposition pressure	0.80 ~ 1.0 Pa
Gas flow rate	25 sccm

**Results & Discussion**

- **Deposition rate & Hardness of DLC Films**  
 • Deposition rates of DLC films by using HCD are ~10 times higher than those by using glow discharge.  
 • Deposition rate increases with increasing negative voltage.  
 • HCD plasma makes DLC film harder than glow discharge.  
 • Hardness decreases with increasing negative voltage.
- **Microstructure of DLC films**  
 • G-peak position increases and FWHM(G) (full width at half maximum of G-peak) decreases as the negative voltage increases.  
 • These changes of Raman parameter suggest that DLC film becomes more graphite-like.  
 • The effect of applied negative voltage for film properties in HCD is intense compared to glow discharge.
- **Friction coefficients of DLC Films**  
 • Friction coefficient decreases when the negative pulse voltage increases.  
 • Friction coefficient decrease greatly as increasing flow rate of toluene gas (C<sub>7</sub>).  
 • When negative voltage is so high (-2kV), DLC film is worn off.

**Conclusion**

DLC coating were deposited on inner surfaces of stainless pipes by HCD of bipolar PBIID, and film properties were investigated. Deposition rate and hardness increased up to 10 times and about 20% at low negative voltages, respectively, compared to the case of glow discharge plasma. For the DLC coating by HCD plasma, the negative pulse voltage and the gas flow rate considerably affect to the structure and friction properties of the films. Particularly, the optimization of flow rate of precursor gas is necessary for friction properties.

### Effect of source gas on the properties of a-C:H films deposited on a trench target

K. Kitamura<sup>1</sup>, Y. Hirata<sup>2</sup> and J. Choi<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup>Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo  
<sup>2</sup>Tokyo Institute of Technology  
 \*Corresponding author: choi@mech.t.u-tokyo.ac.jp

Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films were deposited on a trench-shaped target (20 mm pitch and 10 mm depth) by using bipolar-type plasma based ion implantation and deposition (bipolar PBIID) technique, and the microstructure and mechanical properties of a-C:H films deposited on the top, sidewall and bottom surfaces of the trench were investigated. Since the film properties of a-C:H film are strongly related to the incident energy per carbon atom, in this study, methane (CH<sub>4</sub>) which has carbon atoms (actually, just one carbon atom) in a molecule compared to that of toluene was used as a precursor gas to enhance the incident energy per carbon atom. Furthermore, plasma simulation was conducted to reveal the effect of precursor gas on the plasma behavior and eventually coating mechanism. As a result, the methane precursor gas leads to increase the indentation hardness, to lower the surface roughness and to change its structure from graphite-like to more diamond-like, compared to those of toluene precursor gas. The plasma simulation revealed that these properties are mainly due to the enhancement of incident energy per one carbon atom by using methane compared to that by using toluene.

**1. Introduction**

a-C:H films are useful coating materials due to their low friction, high wear resistance, high hardness and chemical inertness. It is difficult to apply a-C:H coatings to 3-dimensional mechanical parts due to physical problem of ion sheath.

In this study, methane and toluene gases were used as precursor gases to investigate the effect of the incident energy per carbon atom on the properties of a-C:H films deposited on the trench sidewall. We thought methane ion might be easily bent toward the horizontal direction rather than toluene ion against its inertia toward the vertical direction (Fig. 1).

**2. Experiments**

- **Bipolar-type Plasma Based Ion Implantation and Deposition (PBIID)**  
 • By applying a positive voltage pulse (+1.5kV) directly to the target, plasma is generated in surrounding of the target.  
 • By applying a negative voltage pulse (-20kV), the ions are accelerated to the target to be coated/implanted.
- **Trench sample and coating conditions**  
 • Precursor gas: CH<sub>4</sub>, C<sub>7</sub>  
 • Pressure: 0.8 Pa  
 • Positive voltage: +1.5 kV  
 • Negative voltage: -20 kV  
 • Deposition time: 4 ~ 8 h

**3. Plasma simulation<sup>1)</sup>**

- PIC-MCC (Particle-in-cell / Monte Carlo Collision) method and DSMC (Direct Simulation Monte Carlo) method are simultaneously used to calculate ions and radicals behavior. (<sup>1)</sup> Y. Hirata and J. Choi, J. Appl. Phys. 109, 053301 (2011)

**4. Results**

- **Film structure**  
 • Raman spectra showed that the structure of the film was changed to more diamond-like as the hardness increased and the surface became smoother. Such improvement of film property is due to the enhancement of incident energy per carbon atom as revealed by plasma simulation. The mass of methane ion is smaller than that of toluene ion, so that the inertial force in the vertical direction becomes smaller. This results in increasing the incidence flux of ions, and it contributes to enhance the average incident energy of methane plasma particles.
- **Indentation hardness**  
 • Indentation hardness increased about 10 times larger than that in toluene. Such large incident energy difference is considered to play a critical role to change the film properties such as structure, hardness, and surface morphology.
- **Surface roughness**  
 • Surface roughness decreased about 10 times larger than that in toluene.

**Conclusion**

a-C:H films were prepared on a trench target, and the dependence of precursor gas on the structural and mechanical properties were evaluated. Furthermore, the coating mechanism was investigated by plasma simulation. As a result, by using methane gas instead of toluene gas as a precursor, the a-C:H film properties, particularly on the sidewall of trench, were improved, i.e. the microstructure of the film was changed to more diamond-like so that the hardness increased and the surface became smoother. Such improvement of film property is due to the enhancement of incident energy per carbon atom as revealed by plasma simulation. The mass of methane ion is smaller than that of toluene ion, so that the inertial force in the vertical direction becomes smaller. This results in increasing the incidence flux of ions, and it contributes to enhance the average incident energy of methane plasma particles.

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの

- Effect of precursor gas on the structure and mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited on a trench sidewall (<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5080471>)

AIP Journal of Applied Physics

HOME BROWSE INFO FOR AUTHORS COLLECTIONS

Home > Journal of Applied Physics > Volume 125, Issue 6 > 10.1063/1.5080471  
 Full . Published Online: 13 February 2019 Accepted: January 2019

## Effect of precursor gas on the structure and mechanical properties of hydrogenated amorphous carbon films deposited on a trench sidewall

Journal of Applied Physics 125, 065306 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5080471>

Yuki Hirata<sup>1</sup>, Kanju Kitamura<sup>2</sup>, Takumi Ishikawa<sup>2</sup>, and Junho Choi<sup>1\*</sup>

View Affiliations

PDF

ABSTRACT FULL TEXT FIGURES TOOLS

SHARE METRICS

### TOPICS

- Mechanical properties
- Chemical compounds and components
- Raman spectroscopy
- Physical quantities
- Plasma processing

### ABSTRACT

Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) films were deposited on a trench-shaped target (20-mm pitch and 10-mm depth) using a bipolar-type plasma-based ion implantation and deposition (bipolar PBIID) technique. The thickness uniformity, microstructure, and

## 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 東京大学大学院工学系研究科

(トウキョウダイガクダイガクインコウガクケイケンキュウカ)

住所: 〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

担当者: 准教授 崔 俊豪(チェ ジュンホ)

担当部署: 機械工学専攻(キカイコウガクセンコウ)

E-mail: [choi@mech.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:choi@mech.t.u-tokyo.ac.jp)

URL: <https://sites.google.com/site/jhchoiut/>